

your ref:
our ref: FP-03012US

Japanese Patent Application Laid-Open No. 145245/1986
(JP-61-145245A)

Claims

1. A molding composition comprising a small amount of an ionic salt of a copolymer having a low molecular weight obtained from an α -olefin and an α,β -ethylenic unsaturated carboxylic acid, and an acetal polymer.

2. A composition according to claim 1, wherein the copolymer having a low molecular weight is a copolymer obtained from an ethylene and an acrylic acid, and has an acid value of about 40 to 160 and a number molecular weight of about 1000 to 15000.

3. A composition according to claim 2, wherein the ionic salt is a calcium salt of the copolymer having a low molecular weight, and about 15 to 60 % of carboxylic groups in the ionic salt is neutralized.

4. A composition according to claim 1, wherein the acetal polymer is a copolymer comprising an oxymethylene unit of about 85 to 99.9 % and an oxyethylene unit of about 0.1 to 15% in a polymer chain thereof.

5. A composition according to claim 3, wherein the acetal polymer is a copolymer comprising an oxymethylene unit of about 85 to 99.9 % and an oxyethylene unit of about 0.1 to 15% in a polymer chain thereof.

6. A composition according to claim 1, which further comprises a small amount of pigment-based colorant.

7. A composition according to claim 5, which further comprises a small amount of pigment-based colorant.

8. A composition according to claim 4, which further comprises a phenol-series antioxidant and an amidine-series stabilizer.

9. A composition according to claim 7, which further comprises a phenol-series antioxidant and an amidine-series stabilizer.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-145245

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 L 59/00
//C 08 L 59/00
23:26

識別記号 庁内整理番号
2102-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 アセタールポリマーの熱安定化

⑯ 特 願 昭60-284203

⑰ 出 願 昭60(1985)12月17日

優先権主張 ⑱ 1984年12月18日 ⑲ 米国(US) ⑳ 682878

㉑ 発 明 者 ジョージ・アートライ アメリカ合衆国テキサス州78363、キングスビル、ウエスト・ヨーカム・アベニュー603番地

㉒ 出 願 人 ・ザ・アメリカス1211 アメリカ合衆国ニューヨーク州、ニューヨーク、アベニュー・オブ
番地

㉓ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

明 細 書

1. 発明の名称

アセタールポリマーの熱安定化

2. 特許請求の範囲

(1) アセタールポリマーに、 α -オレフィンと
 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸との低分子
量コポリマーのイオン性塩を少量配合してなる成
形用組成物。

(2) 前記低分子量コポリマーが、約40~160 の
酸価と約1000~15000 の数平均分子量とを有する、
エチレンとアクリル酸とのコポリマーである、特
許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 前記イオン性塩が前記低分子量コポリマー
のカルシウム塩であって、カルボキシル基の約15
~60%が中和されたものである、特許請求の範囲
第2項記載の組成物。

(4) 前記アセタールポリマーが、約85~99.9%
のオキシメチレン単位と約0.1~15%のオキシエ
チレン単位とをポリマー連鎖内に含有するコポリ
マーである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 前記アセタールポリマーが、約85~99.9%
のオキシメチレン単位と約0.1~15%のオキシエ
チレン単位とをポリマー連鎖内に含有するコポリ
マーである、特許請求の範囲第3項記載の組成物。

(6) 少量の顔料系着色剤を含有する特許請求の
範囲第1項記載の組成物。

(7) 少量の顔料系着色剤を含有する特許請求の
範囲第5項記載の組成物。

(8) フェノール系酸化防止剤とアミジン系安定
剤とを含有する特許請求の範囲第4項記載の組成
物。

(9) フェノール系酸化防止剤とアミジン系安定
剤とを含有する特許請求の範囲第7項記載の組成
物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、改善された熱安定性を示すアセタ
ールポリマーに関する。

(従来の技術)

アセタールポリマーからなる成形材料は以前よ

り工業用途に使用されてきた。その用途は多岐にわたり、たとえば、バンパー部材および計器パネルなどの自動車用、バルブ、シャワー部品、水洗便器タンク部品、蛇口およびパイプ継手などの配管用、ネジ回しアダプターなどの工具部品、ならびに急速沸騰電気ヤカン、衣服ハンガーおよびクシなどの家庭および個人用品といった最終用途に利用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

アセタールポリマーは非常に望ましい範囲内の物理的性質を有しており、それによりその広範な用途への利用が可能となっているが、未変性のポリマーは高温、たとえば200℃以上の温度にさらされると劣化・分解する傾向がある。そのため、この問題を緩和するための各種の手段がこれまでに提案されており、たとえば物での手段としては、フェノール系酸化防止剤の添加が米国特許第3,103,499号および同第3,240,753号に開示されており、アセタールポリマー用熱安定剤としてアミン化合物単独添加もしくはこれとアミノ置換アミ

3

ルボン酸との低分子量コポリマーのカルボキシル基を少なくとも部分的に中和することにより製造した比較的分子量のコポリマー塩もポリマー技術分野では公知である。このコポリマー塩は、たとえば米国特許第4,381,376号および同第4,912,040号に開示されており、流れ特性を改善する滑剤として有用であって、各種ポリマーの処理加工を容易にすると説明されている。しかし、このコポリマー塩により潤滑化しうるポリマー類として開示されている中にアセタールポリマーは含まれていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明によると、アセタールポリマーの熱安定性が、アセタールポリマーに α -オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸との低分子量コポリマーのイオン性塩を少量配合することにより改善される。アセタールポリマーの熱安定性の改善に関する上記コポリマー塩の効果は、顔料を含有する着色アセタールポリマー組成物の場合に特に顕著である。

5

ドとの併用添加が米国特許第3,313,767号および同第3,314,918号に教示されている。アセタールポリマーの熱的特性の改善のための方法による手段としては、ポリマー連鎖に炭素-炭素結合を含有するアセタールコポリマー（例、オキシメチレン-オキシエチレンコポリマー）に対して適用される各種の加水分解法が、たとえば米国特許第3,174,948号；3,219,623号；3,318,848号；および3,418,280号に開示されており、オキシメチレンホモポリマーのヘミホルマル基のアシル化もしくはエーテル化による末端封鎖法が米国特許第3,170,896号に開示されている。

前述の手段を利用してアセタールポリマーの熱安定性をある程度改善することができるが、さらに一層大きな程度の熱安定性が望まれる用途も現実にある。これは、特にアセタールポリマーにこのポリマーの熱安定性を著しく低下させる作用を示すことの多い各種の顔料系着色剤を配合する場合に特にあてはまる。

α -オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カ

4

(作用)

本発明のアセタールポリマーは、オキシメチレンホモポリマー、たとえばそのヘミホルマル基をアシル化もしくはエーテル化により末端封鎖したホルムアルデヒドもしくはトリオキサンのホモポリマーでもよい。しかし、好ましくは、アセタールポリマーは、トリオキサンに少なくとも2個の隣接炭素原子を有する環状エーテル0.1~15モル%を共重合させて調製したオキシメチレンコポリマーである。この種のコポリマーは、米国特許第3,027,352号に記載されている。かかるコポリマーは、オキシメチレン(-OCH₂)単位約85~99.9モル%と、これに散在した-O-R単位(Rは相互に直接結合した少なくとも2個の炭素原子を含有し、その2原子価の間で連鎖内に位置し、かつR基に存在する置換基がある場合すべて不活性の基である2価基を意味する)約0.1~15モル%とを含有する少なくとも1個の連鎖を有するものと説明できる。好ましいコポリマーは、トリオキサンとジオキサランもしくはエチレンオキシドとのコ

6

ポリマーのようなオキシメチレン基とオキシエチレン基とからなるものである。

米国特許第 2,986,506号に記載のように、炭素もしくはイオウ原子を供与体原子とするフッ化ホウ素配位化合物からなる触媒の使用により、高分子量アセタールポリマーが高収率かつ高反応速度で製造できる。

ポリマー連鎖内に炭素-炭素結合を含有するオキシメチレンコポリマーを使用する場合、このポリマーを米国特許第 3,318,848号および同第 3,418,280号に開示の溶融加水分解法または米国特許第 3,174,948号および同第 3,219,623号に開示の溶液加水分解法により処理して予備安定化させるのが好ましい。

本発明によりアセタールポリマーに配合されるイオン性コポリマー塩は、米国特許第 4,381,376号および同第 4,412,040号に開示されており、詳細についてはこの米国特許を参照できる。かかるコポリマー塩は、 α -オレフィンと α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸とのコポリマーである低

7

α -オレフィン好ましくはエチレンである。コポリマー中のエチレンの割合は、少なくとも50モル%であり、好ましくは80モル%以上である。

好ましいコポリマー酸は、エチレンと炭素数3~6の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸とのコポリマーである。特に好ましい α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸はアクリル酸である。エチレン-アクリル酸コポリマーの酸価は約1~180、好ましくは約40~160、特に好ましくは約40~120の範囲内である。酸価は、酸1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmmol数で求められる。このコポリマーの数平均分子量は、約500~20,000、好ましくは約1000~15,000、より好ましくは約1000~6000、特に好ましくは約1000~3500の範囲内である。

本発明で用いるコポリマー塩を製造するのに使用される低分子量コポリマー酸は、当該技術分野で公知の任意の適当な方法により製造できる。適当な方法の1例は、米国特許第 3,658,741号に記

分子量コポリマー酸を少なくとも部分的に中和することにより製造される。上記の不飽和カルボン酸は、モノカルボン酸でも、または2以上のカルボン酸基が結合した多価カルボン酸でもよい。上記コポリマー酸の数平均分子量は約500~20,000、好ましくは約1000~15,000、より好ましくは約1000~6000、特に好ましくは約1000~3500の範囲内である。この酸の中和は、原子価1~3の金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種のカチオンで行う。

α -オレフィンに共重合させることのできる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸は、好ましくは炭素数3~8のものである。かかる酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ならびにジカルボン酸のモノエステル(例、マレイン酸水素エチル、フマル酸水素メチル、フマル酸水素エチル)、さらには無水マレイン酸が挙げられる。無水マレイン酸は酸と同様の挙動を示すと考えられ、本発明にあつては酸に含める。

8

載されている。

上記コポリマー酸の粘度は、140℃で約1500cp未満、好ましくは140℃で100~1200cpの範囲内である。とくに有利なコポリマー酸は、コポリマー中に1~20重量%、好ましくは3.5~12%のアクリル酸を含有するエチレンとアクリル酸との均質コポリマーであつて、室温(77°F=25℃)においてASTM針により荷重100gで5秒間試験したときに硬さ(針入度0.1mm)が0.5~30、好ましくは1~12の範囲内であるものである。

このコポリマー酸の中和には、原子価1~3のカチオンを使用できる。好ましくは、この中和に使用する金属カチオンは、元素周期表のIA、IIAおよびIIIA族金属ならびに遷移金属元素よりなる群から選ばれた金属から誘導したカチオンである。好ましい金属カチオンは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、およびアルミニウムカチオンであり、カルシウムカチオンが特に好ましい。コポリマー酸の中和に使用されるカチオン含有材料は、たとえば酢酸塩、

メトキシド、シュウ酸塩、硝酸塩、炭酸塩および炭酸水素塩、ならびに金属酸化物および水酸化物を含む金属塩でよい。使用しうる化合物の具体例としては、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、酸化マグネシウム、および酢酸亜鉛がある。コポリマー酸は100%まで中和することができるが、好ましくはコポリマー酸の中和度はカルボン酸基の15~60%、より好ましくは25~50%とする。

本発明で使用しうる好ましいコポリマー塩は、数平均分子量約1300、140℃でのブルックフィールド粘度 500cp、酸価 40 mg KOH/g、硬さ 2.04 mm (ASTM D-5) および密度 0.93 g/cc (ASTM D-1505) である、エチレン-5重量%アクリル酸コポリマーのカルボキシル基を、たとえば水酸化カルシウムにより約25~60% (例、47%) 中和することにより得られる。使用しうる他のコポリマー塩は、140℃でのブルックフィールド粘度 650cp、酸価 80 mg KOH/g、硬さ 2.0 mm および密度 0.93 g/cc である、エチレン-8重量%アクリル酸コポリマーのカルボキシル基を、水酸化カルシウムによ

11

および「メルカジウム」レッドなどの赤色顔料、フタロシアニンブルーなどの青色顔料、酸化クロムグリーンなどの緑色顔料、二酸化チタンホワイトなどの白色顔料、ならびにカーボンブラックなどの黒色顔料が使用できる。各種顔料の混合物も使用できる。着色アセタールポリマー組成物は、一般に組成物の重量に基づいて約0.01~5重量%の範囲内の少量の顔料を含有する。

各種の他の添加剤も、当業者には周知のようにさまざまな目的でアセタールポリマー組成物に添加することができる。かかる添加剤の例としては、ビスフェノール系、エステル系もしくはヒンダード (立体障害) 型フェノール系酸化防止剤、アミジン系安定剤 (これは、恐らく酸ノホルムアルデヒド掃去剤として作用する)、核形成剤、紫外線遮断剤および吸収剤、ポリアミド類、金属セッケン、強化材および充填材 (例、ガラス、タルク、白色マイカおよび金色マイカ)、ならびにポリウレタン、EVA、ゴム、および熱可塑性樹脂のような他のポリマー物質が挙げられる。

りたとえば約10~30%中和することにより、あるいは140℃でのブルックフィールド粘度 650cp、酸価 120 mg KOH/g および硬さ 11.5 mm である、エチレン-15重量%アクリル酸コポリマーのカルボキシル基を、水酸化カルシウムによりたとえば約5~25%中和することにより得られる。

本発明のアセタールポリマー組成物の製造においては、アセタールポリマーに少量の前記コポリマー塩をかかるポリマーに通常使用される他の添加剤とともに常法により配合処理する。好ましくは、コポリマー塩は全組成物に基づいて0.05~10.0重量%、特に好ましくは0.1~2.0重量%の量で使用する。

顔料により着色した組成物は、顔料未配合の組成物に比べて熱不安定性の問題が一般に大きくなるので、前記コポリマー塩のアセタールポリマーへの添加は特に顔料着色組成物の場合に有用である。顔料は、アセタールポリマーに適合性のある任意の種類のものでよく、たとえばアゾダイレッド、硫化カドミウム-セレン化カドミウムレッド

12

本発明のコポリマー塩の使用は、これをフェノール系酸化防止剤および好ましくはさらにアミジン系安定剤と併用した場合に、アセタールポリマーの熱安定性の特に著しい改善を生ずる。好適なフェノール系酸化防止剤は、たとえば米国特許第3,103,499号および3,240,753号に開示されている。特に有効な種類のフェノール系酸化防止剤は、2個のフェノール基を含有し、それぞれのベンゼン環に炭素数1~4のアルキル置換基が2個まで存在しうるものである。かかる化合物の具体例としては、ヘキサンジオール-1,6と3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ)フェニルプロピオン酸とのジエステルのようなビスフェノール型ジエステル類、ならびに2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-エチリデンビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、および4,4'-ブチリデンビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)などのアルキレンビスフェノール類が挙げられる。アルキレ

ンビスフェノール類以外の好適なフェノール系安定剤には、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、オクチルフェノール、およびp-フェニルフェノールがある。フェノール系酸化防止剤の使用量は一般に、組成物の5重量%を超えない量であり、好ましくは組成物の約0.1~1.0重量%、特に好ましくは約0.3~1.0重量%である。

上述したように、アミジン系安定剤も組成物に使用するのが好ましい。好適なアミジン化合物にシアノ-グアニジン化合物があり、これにはシアノ-グアニジン自体と、たとえば2価の1-シアノ-3,3-グアニジン基を含有するものを始めとするそれ以外の化合物とが含まれる。後者の化合物の例としては、1-シアノ-3-メチル-グアニジン、1-シアノ-3-エチル-グアニジン、1-シアノ-3-イソプロピル-グアニジン、1-シアノ-3,3-ジフェニル-グアニジン、1-シアノ-3-ヒドロキシメチル-グアニジン、1-シアノ-3-ドデシル-グアニジン、1-シアノ-3-(2-ヒドロキシエチル)グアニジン、1-シアノ-

3-(2-プロモエチル)グアニジン、1-シアノ-3-(n-クロロフェニル)グアニジン、および1,3-ジシアノグアニジンが挙げられる。

アミン置換トリアジン類もアミジン化合物の別の好適種類を構成する。

この種の好適化合物は、対称トリアジン類のアミン置換誘導体であり、これには、グアナミン類(2,4-ジアミノ-sym-トリアジン類)、メラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)、ならびに置換メラミン類が含まれる。アミノ基は第一、第二および第三アミノ基のいずれでもよく、またヒドロキシル置換基などの他の置換基が存在していてもよい。もちろん、アミノ基およびその他の置換基は不活性である、すなわち望ましくない副反応を誘起するものであってはならない。好適な化合物の具体例としては、2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン(ベンゾグアナミン)、2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジ-

15

アミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジヒドロキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アンメリド)、2-ヒドロキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン(アンメリン)、N,N,N',N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン、2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン(メラミン)、フェニルメラミン、ブチルメラミン、N,N-ジエチルメラミン、N,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)メラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N'-トリメチルメラミン、N,N',N'-トリエチルメラミン、N,N',N'-トリ(n-プロピル)メラミン、N,N',N'-トリ(n-ブチル)メラミン、N,N,N',N'-テトラメチルメラミン、トリメチロールメラミン、トリメトキシメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、N,N',N'-トリフェニルメラミン、およびN,N',N'-トリメチロールメラミンが挙げられる。

上記以外の好適なアミジン化合物は、たとえば

16

米国特許第3,313,767号に開示されている。

アミジン化合物は一般に組成物の重量の5%を超えない量で、好ましくは約0.01~1.0重量%、特に好ましくは約0.03~0.2重量%の量でアセタールポリマーに配合される。

アセタールポリマーと前述した各種添加剤との配合処理は、慣用の配合ないし混合装置および操作を利用して実施できる。すなわち、アセタールポリマーと添加剤とを、たとえば慣用のミル(例、ラバーミル)、ミキサーもしくはブレンダー(例、ヘンシェルミキサーもしくはタンブルブレンダー)あるいは押出機(例、1軸、2軸もしくはブラベンド押出機)を使用して、任意の好都合な順序で混合することができる。多くの場合、各成分をまずたとえばタンブルもしくはヘンシェルブレンダーで乾式混合し、次いで約170~215℃の温度および約1~3分間のブレンド時間で、たとえば押出機により熔融ブレンドする。

ある種の添加剤は、最終工程の均質混合の前に、適宜の溶媒中にとかした溶液の状態で微細なアセ

ターポリマーに添加することもできる。

(実施例)

次の比較例Aおよび実施例1は、自然、すなわち未着色のアセタールポリマー成形用組成物の熱安定性の改善に対する本発明の効果を例示するものである。

比較例A

トリオキサンと約2重量%のエチレンオキシドとを米国特許第2,986,506号に開示の方法で共重合させることにより、オキシメチレン単位とこれにランダムに分布したオキシエチレン単位とをポリマー連鎖内に含有するアセタールコポリマーを調製した。このコポリマーを米国特許第3,418,280号に開示の方法で溶融加水分解したもの50%と、このコポリマーを米国特許第3,174,948号に開示の方法で溶液加水分解したもの50%とからなるブレンドを調製した。得られた数平均分子量38,000、メルトインデックス約9のアセタールポリマーに、ブタンジオール-1,4のジグリシジルエーテルからなる成形剤0.25重量%、ヘキサジオール-1,6

と3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ)フェニルプロピオン酸とのジエステルからなる酸化防止剤(チバ・ガイギー社より「イルガノックス259」として市販)0.50重量%、アミジン系安定剤としてのメラミン0.25重量%、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンからなる紫外線吸収剤(アメリカン・サイアナミド社より「サイアゾーブUV-531」として市販)0.35重量%、ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ブチルプロパンジオエートからなる遊離基掃去・紫外線安定剤(チバ・ガイギー社より「チヌビン144」として市販)0.15重量%、およびエチレンジアミンとステアリン酸とのジアミドからなる滑剤(グライコ・ケミカル社より「アクラワックスC」として市販)0.20重量%を乾式混合した(残部は上記アセタールコポリマーである)。なお、上の重量%はすべて組成物の全重量に基づく値である。乾式混合した組成物を、次いで1軸押出機により約190℃において約1分間の押出機滞留時間で混

19

練することにより溶融ブレンドした。得られた組成物の熱分解速度(Kd 230)は0.028重量%/分であった。

この組成物および以下の実施例および比較例の組成物の熱安定性は、組成物の試料を開放容器に入れ、この容器を230±0.25℃の温度の空気再循環式加熱器に45分±10秒間入れて加熱し、その減量を測定することにより求めた熱分解速度で示す。なお、熱分解速度(単位:重量%/分)は、総減量率(重量%)を45で割った商として求める。

実施例1

比較例Aのアセタールコポリマー組成物に、米国特許第4,381,376号に記載の方法に従ってエチレンと5重量%のアクリル酸とのコポリマー(数平均分子量1300、140℃でのブルックフィールド粘度500cp、酸価40mg KOH/g、硬さ2.0 dmm <ASTM D-5>、および密度0.93g/cc <ASTM D-1505>)のカルボキシル基の47%を水酸化カルシウムにより中和することにより調製されたコポリマー塩(アライド・ケミカル社より「A-C 201A」とし

20

て市販)0.1重量%(組成物に基づいて)を乾式混合した。この組成物を次いで約190℃で再溶融押出処理した。得られた組成物の熱分解速度(Kd 230)は0.012重量%/分であった。

次の比較例B、CおよびD、ならびに実施例2~7の結果は、赤色顔料調合物を含有する赤色の着色アセタールコポリマー組成物の熱安定性の改善に対する本発明の効果を示すものである。

比較例B

比較例Aの方法を繰り返したが、ただし比較例Aに記載の添加剤に加えて、さらに赤色顔料調合物0.79411重量%を他の添加成分と一緒にアセタールコポリマーに配合した。この顔料調合物は、赤色アゾダイ顔料(C.I.顔料レッド60)0.67725重量%、硫化カドミウム-セレン化カドミウム赤色顔料(C.I.顔料レッド108)0.08783重量%、別のアゾダイ赤色顔料(C.I.顔料レッド202)0.02667重量%、およびカーボンブラック顔料(C.I.顔料ブラック7)0.00236重量%からなるものであった。

この組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.106 重量%/分であった。

実施例 2

比較例 B の赤色着色アセタールコポリマー組成物を、実施例 1 で使用したコポリマー塩 0.1 重量%と乾式ブレンドし、再熔融押出処理した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.044 重量%/分であった。

実施例 3

実施例 1 のコポリマー塩 0.2 重量%を使用して実施例 2 の方法を繰り返した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.045 重量%/分であった。

実施例 4

実施例 1 のコポリマー塩 0.5 重量%を使用して実施例 2 の方法を繰り返した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.014 重量%/分であった。

比較例 C

比較例 B に記載のようにしてアセタールコポリ

2 3

比較例 D の赤色着色アセタールコポリマー組成物を、実施例 1 で使用したコポリマー塩 1.0 重量%と乾式ブレンドし、再熔融押出処理した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.017 重量%/分であった。

比較例 E および実施例 8 は、カーボンブラックを含有する黒色の着色アセタールコポリマー組成物の熱安定性の改善に対する本発明の効果を示すものである。

比較例 E

比較例 B に記載の方法に従って、ただし、比較例 B に記載の赤色顔料調合物の代わりに 2 重量%のカーボンブラック顔料 (C.I. 顔料ブラック 7) をアセタールコポリマーおよびその他の添加剤にブレンドすることにより、黒色のアセタールコポリマー組成物を調製した。この組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.090 重量%/分であった。

実施例 5

比較例 E の黒色着色アセタールコポリマー組成物を、実施例 1 で使用したコポリマー塩 0.5 重量

2 5

マー組成物の別のバッチを調製した。この組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.054 重量%/分であった。

実施例 5

比較例 C の赤色着色アセタールコポリマー組成物を、実施例 1 で使用したコポリマー塩 0.5 重量%と乾式ブレンドし、再熔融押出処理した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.012 重量%/分であった。

実施例 6

実施例 1 のコポリマー塩 2.5 重量%を使用して実施例 5 の方法を繰り返した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.012 重量%/分であった。

比較例 D

比較例 B に記載のようにしてアセタールコポリマー組成物の別のバッチを調製した。この組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.175 重量%/分であった。

実施例 7

2 4

%と乾式ブレンドし、再熔融押出した。得られた組成物の熱分解速度 (Kd 230) は0.018 重量%/分であった。

比較例 A と実施例 1、比較例 B と実施例 2、3 および 4、比較例 C と実施例 5 および 6、比較例 D と実施例 7、ならびに比較例 E と実施例 8 とをそれぞれポリマーの熱分解速度について比較することにより、アセタールコポリマー組成物に前述したコポリマー塩を少量添加するだけで、組成物の熱安定性が実質的に改善されることが示される。

以上に本発明を具体的に説明したが、これらは単なる例示に過ぎないので、各種の変更が本発明の範囲内で可能であることは理解されよう。

出願人 セラニーズ・コーポレーション
代理人 弁理士 広 瀬 章 一